

## 明 細 書

## 1, 2, 4-チアジアゾール化合物及びその用途

## 技術分野

- 5 本発明は、1, 2, 4-チアジアゾール化合物及びその用途に関する。

## 背景技術

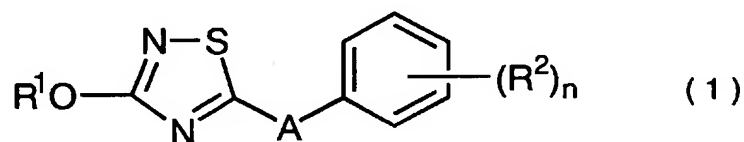
ある種の1, 3, 4-チアジアゾール化合物が有害節足動物防除剤の有効成分として使用できることが知られている（DE 3 0 3 0 6 6 1 公報等）。

- 10 しかしながら、この1, 3, 4-チアジアゾール化合物の有害節足動物防除活性は十分ではなく、より優れた有害節足動物防除活性を有する化合物が求められている。

## 発明の開示

- 15 本発明者は優れた有害生物防除活性を有する化合物を見出すべく種々検討し、1, 2, 4-チアジアゾール化合物において、優れた有害節足動物防除活性を見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、式（1）



- 20 [式中、R¹ はハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 7 アルキニル基を表し、R² はハロゲン原子、C 1 - C 4 アルキル基、C 1 - C 4 ハロアルキル基、C 1 - C 4 アルコキシ基、C 1 - C 4 ハロアルコキシ基、C 1 - C 4 アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基を表し、n は0 ~ 5 の整数を表す。ただし、n が2 以上の整数を表す場合、各々のR² は同一でも相異なってもよい。
- 25 A は酸素原子、硫黄原子、単結合、C R³ R⁴ 基又はN R⁵ 基を表す。R³ 及びR⁴ はそれぞれ独立して水素原子又はC 1 - C 4 アルキル基を表し、R⁵ は水素原子、C 1 - C 7 アルキル基、C 1 - C 3 ハロアルキル基、C 2 - C 4 （アルコキシアルキル）基、C 2 - C 4 （ハロアルコキシアルキル）基、C 3 - C 6 アルケニル基、C 3 - C 6 ハロアルケニル基、C 3 - C 7 アルキニル基、C 3 - C 7 ハロア

ルキニル基又はシアノメチル基を表す。]

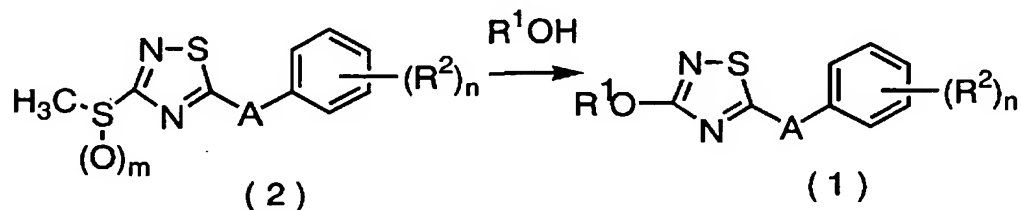
で示される 1, 2, 4-チアジアゾール化合物 (以下、本発明化合物と記す。)、及びそれを有効成分として含有する節足動物防除剤を提供する。

- 本発明化合物において、 $R^1$  で示されるハロゲン原子で置換されていてもよい
- 5 C3-C7アルキニル基としては、例えば2-プロピニル基、2-ブチニル基、4-フルオロ-2-ブチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4, 4-ジメチル-2-ペンチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基、3-ヨード-2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、3-ブチニル基、3-ペンチニル基等が挙げられ、
- 10  $R^2$  で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられ、 $R^2$  で示されるC1-C4アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、1, 1-ジメチルエチル基が挙げられ、 $R^2$  で示されるC1-C4ハロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が挙げられ、 $R^2$  で示されるC1-C4アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基が挙げられ、 $R^2$  で示されるC1-C4ハロアルコキシ基としては、例えばトリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基が挙げられ、 $R^2$  で示されるC1-C4アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基が挙げられ、
- Aで示される $CR^3R^4$ 基としては、例えば $CH_2$ 基、 $CH(CH_3)$ 基が挙げられ、
- 20 Aで示される $NR^5$ 基としては、例えばNH基、 $NCH_3$ 基、 $NC_2H_5$ 基、 $NCH_2OCH_3$ 基、 $NCH_2OC_2H_5$ 基及び $NCH_2CN$ 基が挙げられる。

- 本発明化合物としては、例えば $R^1$  が2-プロピニル基である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物； $R^1$  が2-ブチニル基である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物； $R^1$  が2-ペンチニル基である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物；Aが単結合である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物； $R^1$  が2-プロピニル基であり、Aが単結合である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物； $R^1$  が2-ブチニル基であり、Aが単結合である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物； $R^1$  が2-ペンチニル基であり、Aが単結合である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物；nが0である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物；nが1または2であり、 $R^2$  がハロゲン
- 25
- 30

原子である式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物が挙げられる。

次に本発明化合物の製造法について説明する。本発明化合物は、例えば式(2)で示される化合物とR<sup>1</sup>OHとを塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。

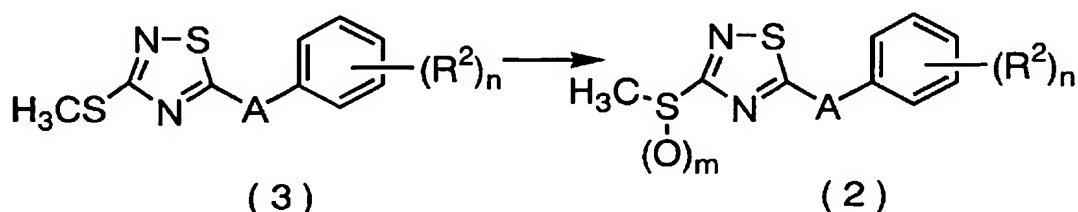


[式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびnは前記と同じ意味を表し、mは1又は2を表す。]

該反応は通常溶媒中で行われる。用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物が挙げられる。反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム等の無機塩基が挙げられ、塩基の量は、式(2)で示される化合物1モルに対して、通常1～2モルの割合である。反応に用いられるR<sup>1</sup>OHの量は、式(2)で示される化合物1モルに対して通常1～1.2モルの割合である。反応温度は通常0～80℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

反応終了後、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、本発明化合物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

式(2)で示される化合物は、式(3)で示される化合物を酸化剤と反応させることにより製造することができる。



[式中、A、R<sup>2</sup>、n及びmは前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中で行われる。用いられる溶媒としては、例えばクロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

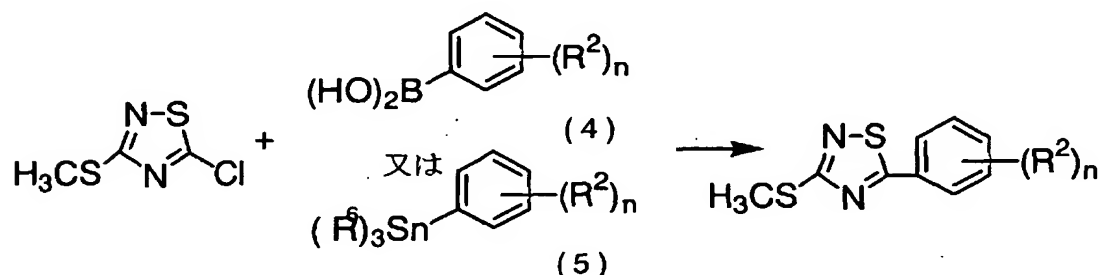
該反応に用いられる酸化剤としては、例えば3-クロロ過安息香酸等の過酸類が

挙げられ、酸化剤の量は式(3)で示される化合物1モルに対して、通常1～2.5モルの割合である。反応温度は通常-5℃～室温の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、式(2)で示される化合物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

式(3)で示される化合物は、式(3)におけるAの種類に応じて、以下の(I)～(IV)のいずれかの方法で製造することができる。

(I) 5-クロロ-3-メチルチオ-1,2,4-チアジアゾールと、式(4)で示されるフェニルボロン酸化合物又は式(5)で示されるトリアルキルフェニルスズ化合物とを、遷移金属化合物の存在下に反応させて、Aが単結合である式(3)で示される化合物を製造する方法。



[式中、 $\text{R}^2$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{R}^6$  はC1-C4アルキル基を表す。]

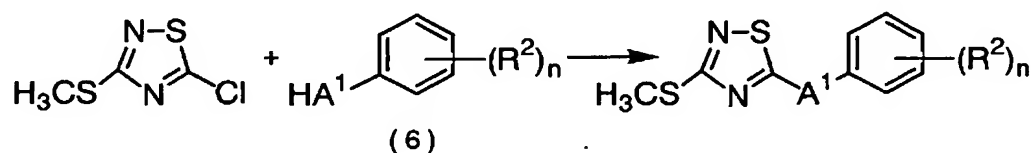
該反応は、反応に不活性な気体（窒素、アルゴン等）の雰囲気下、通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチル-*t*-ブチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、アセトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、水及びこれらの混合物が挙げられる。反応に用いられる遷移金属化合物としては、例えば酢酸パラジウム(II)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)及び塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)が挙げられ、遷移金属化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1,2,4-チアジアゾール1モルに対して、通常0.1～2.5モルの割合である。

0.01～0.1モルの割合である。反応に用いられる式(4)で示されるフェニルボロン酸化合物又は式(5)で示されるトリアルキルフェニルスズ化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1モルに対して、通常0.9～1.5モルの割合である。該反応の反応温度は通常、室温～150℃の範囲である。反応時間は通常1～12時間の範囲である。

該反応には必要に応じて塩基を加えて行うことができる。用いることができる塩基としては、例えばリン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム及び水酸化バリウムが挙げられる。また、該反応には必要に応じて相間移動触媒を加えて行うことができる。用いることができる相間移動触媒としては、例えばテトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。

反応終了後、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、目的物を取得することができる。該反応に式(5)で示されるトリアルキルフェニルスズ化合物を用いた場合には、反応液にフッ化カリウム水溶液を加え、生じた沈殿をろ過し、ろ液を濃縮することにより、目的物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

(I I) 5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾールと式(6)で示される化合物とを塩基の存在下に反応させて、Aが酸素原子、硫黄原子又はNH基である式(3)で示される化合物を製造する方法。



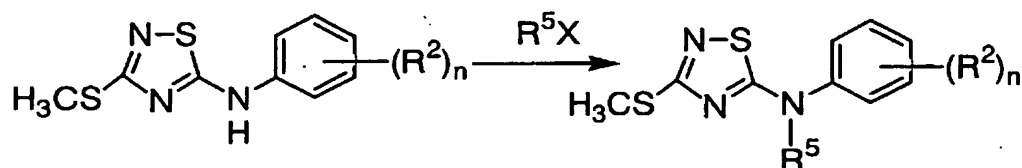
[式中、 $\text{R}^2$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{A}^1$  は酸素原子、硫黄原子又はNH基を表す。]

該反応は通常溶媒中で行われ、反応に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物が挙げられる。反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム等の無機塩基が挙げられ、塩基の量は5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1モルに対して、通常1～2モルの割合である。反応に用いられる式(6)で示される化合物の量は、5

ークロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1 モルに対して、通常 1 ~ 1.2 モルの割合である。反応温度は通常 0 ~ 80 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

- 反応終了後、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、  
5 目的物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

(I I I) A が NH 基である式 (3) で示される化合物と  $R^5X$  とを塩基の存在下に反応させて、A が  $NR^5$  基である式 (3) で示される化合物を製造する方法。

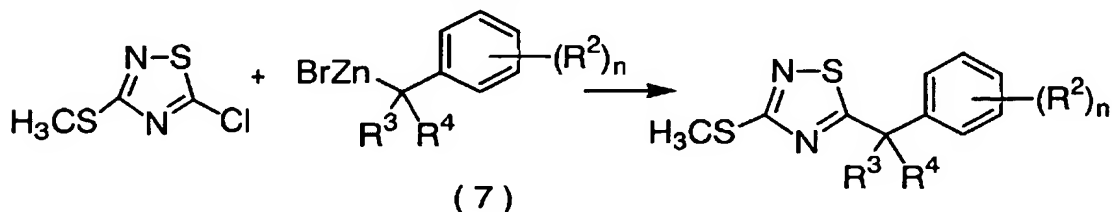


- 10 [式中、 $R^2$ 、 $R^5$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表し、X はハロゲン原子を表す。]

- 該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物が挙げられる。反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム等の無機塩基が挙げられ、塩基の量は、A が  
15  $NR^5$  基である式 (3) で示される化合物 1 モルに対して、通常 1 ~ 2 モルの割合である。反応に用いられる  $R^5X$  の量は、A が  $NR^5$  基である式 (3) で示される化合物 1 モルに対して通常 1 ~ 1.2 モルの割合である。反応温度は通常 0 ~ 80 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 12 時間の範囲である。

- 反応終了後、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、  
20 目的物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

(I V) 5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾールと式 (7) で示される化合物とを、遷移金属化合物の存在下に反応させて、A が  $CR^3R^4$  基である式 (3) で示される化合物を製造する方法。



[式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中で行われ、反応に用いられる溶媒としては例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物が挙げられる。

- 5     反応に用いられる遷移金属化合物としては、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、 $\{1, 1'\text{-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン}\}$ ジクロロパラジウム（II）及び塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）が挙げられ、遷移金属化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1モルに対して、通常0.001~0.1モルの割合である。

反応に用いられる式（7）で示される化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1モルに対して、通常1~1.2モルの割合である。

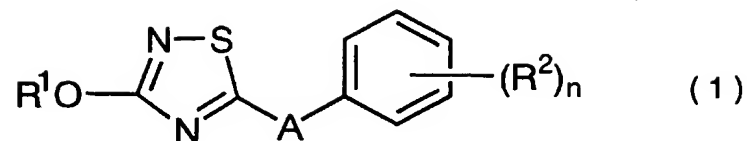
- 15    反応温度は通常0~80℃の範囲であり、反応時間は通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応液を有機溶媒抽出、濃縮等の後処理操作にかけることにより、目的物を取得することができる。必要に応じてクロマトグラフィー等の操作にかけることにより、さらに精製することもできる。

- 20    次に本発明化合物の具体例を（表1）に示す。

表 1

式 (1)



で示される化合物。

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
1	2-ブトキシニル	無置換	単結合
2	2-ブチニル	無置換	単結合
3	2-ペンチニル	無置換	単結合
4	4,4-ジメチル-2-ペンチニル	無置換	単結合
5	2-ブチニル	2-フルオロ	単結合
6	2-ブチニル	3-フルオロ	単結合
7	2-ブチニル	4-フルオロ	単結合
8	2-ブチニル	2-クロロ	単結合
9	2-ブチニル	3-クロロ	単結合
10	2-ブチニル	4-クロロ	単結合
11	2-ブチニル	2,4-ジフルオロ	単結合
12	2-ブチニル	2,5-ジフルオロ	単結合
13	2-ブチニル	2,6-ジフルオロ	単結合
14	2-ブチニル	3,4-ジフルオロ	単結合
15	2-ブチニル	3,5-ジフルオロ	単結合
16	2-ブチニル	2,3-ジフルオロ	単結合
17	2-ブチニル	2-メチル	単結合
18	2-ブチニル	3-メチル	単結合
19	2-ブチニル	4-メチル	単結合
20	2-ブチニル	4-tert-ブチル	単結合
21	2-ブチニル	3,5-ビストリフルオロメチル	単結合



(表 1 の続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
2 2	2-フチニル	無置換	酸素原子
2 3	2-フチニル	2-フルオロ	酸素原子
2 4	2-フチニル	3-フルオロ	酸素原子
2 5	2-フチニル	4-フルオロ	酸素原子
2 6	2-フチニル	2-クロロ	酸素原子
2 7	2-フチニル	3-クロロ	酸素原子
2 8	2-フチニル	4-クロロ	酸素原子
2 9	2-フチニル	2, 4-ジフルオロ	酸素原子
3 0	2-フチニル	2, 5-ジフルオロ	酸素原子
3 1	2-フチニル	2, 6-ジフルオロ	酸素原子
3 2	2-フチニル	3, 4-ジフルオロ	酸素原子
3 3	2-フチニル	3, 5-ジフルオロ	酸素原子
3 4	2-フチニル	2, 3-ジフルオロ	酸素原子
3 5	2-フチニル	2-メチル	酸素原子
3 6	2-フチニル	3-メチル	酸素原子
3 7	2-フチニル	4-メチル	酸素原子
3 8	2-フチニル	4-tert-ブチル	酸素原子
3 9	2-フチニル	3, 5-ビストリフルオロメチル	酸素原子
4 0	2-フチニル	無置換	CH <sub>2</sub>
4 1	2-フチニル	2-フルオロ	CH <sub>2</sub>
4 2	2-フチニル	3-フルオロ	CH <sub>2</sub>
4 3	2-フチニル	4-フルオロ	CH <sub>2</sub>
4 4	2-フチニル	2-クロロ	CH <sub>2</sub>
4 5	2-フチニル	3-クロロ	CH <sub>2</sub>
4 6	2-フチニル	4-クロロ	CH <sub>2</sub>
4 7	2-フチニル	2, 4-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>

(表 1 の続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
4 8	2-フチニル	2, 5-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
4 9	2-フチニル	2, 6-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 0	2-フチニル	3, 4-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 1	2-フチニル	2-クロロ	CH <sub>2</sub>
5 2	2-フチニル	3-クロロ	CH <sub>2</sub>
5 3	2-フチニル	4-クロロ	CH <sub>2</sub>
5 4	2-フチニル	2, 4-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 5	2-フチニル	2, 5-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 6	2-フチニル	2, 6-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 7	2-フチニル	3, 4-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 8	2-フチニル	3, 5-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
5 9	2-フチニル	2, 3-ジフルオロ	CH <sub>2</sub>
6 0	2-フチニル	2-メチル	CH <sub>2</sub>
6 1	2-フチニル	3-メチル	CH <sub>2</sub>
6 2	2-フチニル	4-メチル	CH <sub>2</sub>
6 3	2-フチニル	4-tert-フチル	CH <sub>2</sub>
6 4	2-フチニル	3, 5-ビストリフルオロメチル	CH <sub>2</sub>
6 5	2-フチニル	無置換	NH
6 6	2-フチニル	無置換	NCH <sub>3</sub>
6 7	2-フチニル	無置換	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
6 8	2-フチニル	無置換	NCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
6 9	2-フチニル	無置換	NCH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7 0	1-メチル-2-フチニル	無置換	単結合
7 1	1-メチル-2-フチニル	無置換	酸素原子
7 2	1-メチル-2-フチニル	2-フルオロ	単結合
7 3	4-フルオロ-2-フチニル	無置換	単結合

(表 1 の続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
7 4	2-ヘンチニル	2-フルオロ	単結合
7 5	2-ヘンチニル	3-フルオロ	単結合
7 6	2-ヘンチニル	4-フルオロ	単結合
7 7	2-ヘンチニル	2-クロロ	単結合
7 8	2-ヘンチニル	3-クロロ	単結合
7 9	2-ヘンチニル	4-クロロ	単結合
8 0	2-ヘンチニル	2, 4-ジフルオロ	単結合
8 1	2-ヘンチニル	2, 5-ジフルオロ	単結合
8 2	2-ヘンチニル	2, 6-ジフルオロ	単結合
8 3	2-ヘンチニル	3, 4-ジフルオロ	単結合
8 4	2-ヘンチニル	3, 5-ジフルオロ	単結合
8 5	2-ヘンチニル	2, 3-ジフルオロ	単結合
8 6	2-ヘンチニル	2-メチル	単結合
8 7	2-ヘンチニル	3-メチル	単結合
8 8	2-ヘンチニル	4-メチル	単結合
8 9	2-ヘンチニル	4-tert-ブチル	単結合
9 0	2-ヘンチニル	3, 5-ビストリフルオロメチル	単結合
9 1	2-ブチニル	4-フルオロ-3-メチル	単結合
9 2	2-ブチニル	4-メチル-3-ニトロ	単結合
9 3	2-ブチニル	4-メチルチオ	単結合
9 4	2-ブチニル	2-メトキシ	単結合
9 5	2-ブチニル	3-メトキシ	単結合
9 6	2-ブチニル	4-メトキシ	単結合
9 7	2-ブチニル	2, 3-ジメチル	単結合
9 8	2-ブチニル	3, 5-ジメチル	単結合
9 9	2-ブチニル	2, 5-ジメチル	単結合

(表 1 の続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
1 0 0	2-フチニル	3,5-ジ'フ'ロモ	単結合
1 0 1	2-フチニル	3-クロロ-4-フルオロ	単結合
1 0 2	2-フチニル	2,4-ジ'クロ	単結合
1 0 3	2-フチニル	2,3-ジ'クロ	単結合
1 0 4	2-フチニル	2,5-ジ'クロ	単結合
1 0 5	2-フチニル	3,4-ジ'クロ	単結合
1 0 6	2-フチニル	3,5-ジ'クロ	単結合
1 0 7	2-フチニル	2-フ'ロモ	単結合
1 0 8	2-フチニル	3-フ'ロモ	単結合
1 0 9	2-フチニル	4-フ'ロモ	単結合
1 1 0	2-フチニル	3-ニトロ	単結合
1 1 1	2-フチニル	4-トリフルオロメチル	単結合
1 1 2	2-フチニル	3-トリフルオロメトキシ	単結合
1 1 3	2-フチニル	4-トリフルオロメトキシ	単結合
1 1 4	2-フチニル	3-シアノ	単結合
1 1 5	2-フチニル	4-シアノ	単結合
1 1 6	2-ペンチニル	4-フルオロ-3-メチル	単結合
1 1 7	2-ペンチニル	4-メチル-3-ニトロ	単結合
1 1 8	2-ペンチニル	4-メチルチオ	単結合
1 1 9	2-ペンチニル	2-メトキシ	単結合
1 2 0	2-ペンチニル	3-メトキシ	単結合
1 2 1	2-ペンチニル	4-メトキシ	単結合
1 2 2	2-ペンチニル	2,3-ジ'メチル	単結合
1 2 3	2-ペンチニル	3,5-ジ'メチル	単結合
1 2 4	2-ペンチニル	2,5-ジ'メチル	単結合
1 2 5	2-ペンチニル	3,5-ジ'フ'ロモ	単結合

(表 1 の続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	(R <sup>2</sup> ) <sub>n</sub>	A
1 2 6	2-ペンチル	3-クロロ-4-フルオ	単結合
1 2 7	2-ペンチル	2,4-ジクロ	単結合
1 2 8	2-ペンチル	2,3-ジクロ	単結合
1 2 9	2-ペンチル	2,5-ジクロ	単結合
1 3 0	2-ペンチル	3,4-ジクロ	単結合
1 3 1	2-ペンチル	3,5-ジクロ	単結合
1 3 2	2-ペンチル	2-ブト	単結合
1 3 3	2-ペンチル	3-ブト	単結合
1 3 4	2-ペンチル	4-ブト	単結合
1 3 5	2-ペンチル	3-ニトロ	単結合
1 3 6	2-ペンチル	4-トリフルオロメチル	単結合
1 3 7	2-ペンチル	3-トリフルオロメトキシ	単結合
1 3 8	2-ペンチル	4-トリフルオロメトキシ	単結合
1 3 9	2-ペンチル	3-シアノ	単結合
1 4 0	2-ペンチル	4-シアノ	単結合

本発明化合物が防除効力を示す有害節足動物としては昆虫やダニ類、具体的には例えば以下に示すものが挙げられる。

- 5            半翅目害虫：ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*) 等のウンカ類、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、チャノミドリヒメヨコバイ (*Empoasca onukii*) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) 等のアブラムシ類、カメムシ類、オンシツコナジ
- 10          ラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) 等のコナジラミ類、カイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等

鱗翅目害虫：ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ

(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ヨーロッパンコーンボーラー (*Ostrinia nubilalis*)、シバツトガ (*Parapediasia teterrella*)等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、タマナヤガ (*Agrotis ipsilon*)、トリコプルシア属 (*Trichoplusia* spp.)、ヘリオティス属 (*Heliothis* spp.)、ヘリコベルパ属 (*Helicoverpa* spp.)、エアリアス属 (*Earias* spp.)等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)等のシロチョウ類、リンゴコカクモンハマキ (*Adoxophyes orana fasciata*)、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、コドリングモス (*Cydia pomonella*)等のハマキガ類、モ  
10 モシンクイガ (*Carposina niponensis*)等のシンクイガ類、モモハモグリガ (*Lyonetia clerkella*)等のチビガ類、キンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoniella*)等のホソガ類、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*)等のコハモグリガ類、コナガ (*Plutela xylostella*)等のスガ類、ピンクボールワーム (*Pectinophora gossypiella*)等のキバガ類、ヒトリガ類、ヒロズコガ類等

15 双翅目害虫：アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*)等のイエカ類、(*Aedes aegypti*)、(*Aedes albopictus*)等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*)等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*)等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒ  
20 メイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*)等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等；

鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*)  
25 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)等のコガネムシ類、メイズウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chienensis*)等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*)等のゴミム  
30 シダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ

(*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*) 等のエピラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシクイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカグシ (*Paederus fuscipes*) 等；

- 5           アザミウマ目害虫：ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*) 等のスリップス属、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) 等のフランクリニエラ属、チャノキイロアザミウマ (*Sciltothrips dorsalis*) 等のシルトスリップス属等のアザミウマ類、クダアザミウマ類等

膜翅目害虫：ハバチ類、アリ類、スズメバチ類等

- 10           網翅目害虫：ゴキブリ類、チャバネゴキブリ類等

直翅目害虫：バッタ類、ケラ類等

隠翅目害虫：ヒトノミ等

シラミ目害虫：ヒトジラミ等

シロアリ目害虫：シロアリ類等

- 15           ダニ目害虫：ハダニ類等

本発明化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫及びアザミウマ目害虫に対する防除効力において特長を有す。

- 20           本発明の有害節足動物防除剤は、本発明化合物そのものであってもよい。通常は、本発明化合物と、固体担体、液体担体、ガス状担体及び／又は餌（毒餌基材）等とを混合し、必要により界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、フロアブル剤、粒剤、粉剤、毒餌、マイクロカプセル剤等に製剤化して、本発明の有害節足防除剤とする。これらの製剤には、本発明化合物を通常、0.01～95重量%含有する。

- 25           製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類（カオリンクレー、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等）、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫安、燐安、硝安、尿素、塩安等）等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、  
30           芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、

エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、エーテル類（ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等）、酸アミド類（N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等）、ジメチルスルホキシド及び植物油（大豆油、綿実油等）があげられ、ガス状担体としては、例えばフルオロカーボン、ブタンガス、L P G（液化石油ガス）、ジメチルエーテル及び炭酸ガスがあげられる。界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類並びに糖アルコール誘導体があげられる。その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類（でんぷん粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）、P A P（酸性りん酸イソプロピル）、B H T（2，6－ジ－t e r t－ブチル－4－メチルフェノール）、B H A（2－t e r t－ブチル－4－メトキシフェノールと3－t e r t－ブチル－4－メトキシフェノールとの混合物）、植物油、鉱物油、脂肪酸及び脂肪酸エステルがあげられる。毒餌の基材としては、例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分、ジブチルヒドロキシルエン、ノルジヒドログアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ粉末等の子どもやペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料、ピーナッツオイルなどの害虫誘引性香料等があげられる。

本発明の有害節足動物防除剤は、有害節足動物又は有害節足動物の生息場所に施用することにより用いられる。例えば、栽培植物に寄生する有害節足動物を防除する場合は、例えば、本発明の有害節足動物防除剤を該栽培植物の地上部に散布する、本発明の有害節足動物防除剤を該栽培植物の株本に灌注する等により行われる。

本発明の有害節足動物防除剤を用いる場合、その施用量は1 0 0 0 m<sup>2</sup> あたり本発明化合物の量で通常0. 1～1 0 0 0 gである。乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤等は、通常、有効成分濃度が1 0～1 0 0 0 0 p p mとなるように水で希釈して施用し、粒剤、粉剤等は通常、そのまま施用する。



また、本発明の有害節足動物防除剤は他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等と共に用いることもできる。

かかる殺虫剤、殺ダニ剤及び殺線虫剤としては、例えばフェニトロチオン、フェンチオン、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、アセフェート、メチダチオン、ジスルホトン、DDVP、スルプロホス、プロフェノホス、シアノホス、ジオキサベンゾホス、ジメトエート、フェントエート、マラチオン、トリクロロホン、アジンホスメチル、モノクロトホス、ジクロトホス、エチオン、ホスチアゼート等の有機リン系化合物、BPMC、ペンフラカルブ、プロボキスル、カルボスルファン、カルバリル、メソミル、エチオフェンカルブ、アルジカルブ、オキサミル、フェノチオカルブ、チオジカルブ等のカーバメート系化合物；エトフェンプロックス、フェンバレレート、エスフェンバレレート、フェンプロパトリン、シペルメトリン、 $\alpha$ -シペルメトリン、 $Z$ -シペルメトリン、ペルメトリン、シハロトリン、 $\lambda$ -シハロトリン、シフルトリン、 $\beta$ -シフルトリン、デルタメトリン、シクロプロスリン、 $\epsilon$ -フルバリネート、フルシトリネート、ピフェンスリン、アクリナスリン、トラロメスリン、シラフルオフエン、ハルフェンプロクス等のピレスロイド化合物；アセタミプリド、チアメトキサム、チアクロプリド等のネオニコチノイド化合物；クロルフルアズロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、ルフェニユロン等のベンゾイルフェニルウレア系化合物；テブフェノジド、ハロフェノジド、メトキシフェノジド、クロマフェノジド等のベンゾイルヒドラジド化合物；ブプロフェジン等のチアジアジン系化合物；カルタップ、チオシクラム、ペンスルタップ等のネライストキシン系化合物；エンドスルファン、 $\gamma$ -BHC、1, 1-ビス（クロロフェニル）-2, 2, 2-トリクロロエタノール等の塩素化炭化水素化合物；アミトラズ、クロルジメホルム等のホルムアミジン系化合物；ジアフェンチウロン等のチオ尿素系化合物；フェニルピラゾール系化合物；クロルフェナピル、ピメトロジン、スピノサッド、インドキサカルブ、プロモプロピレート、テトラジホン、キノメチオネート、プロパルゲイト、フェンブタティンオキシド、ヘキシチアゾクス、エトキサゾール、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミジフェン、フェナザキン、アセキノシル、ピフェナゼート、フルアクリピリム、スピロジクロフェン、ミルベメクチン、アヴェ

ルメクチン、エマメクチン安息香酸塩、アザジラクチン〔AZAD〕、ポリナクチンコンプレックス〔テトラナクチン、ジナクチン、トリナクチン〕等があげられる。

- 以下、本発明を製造例、製剤例、および試験例等によりさら詳しく説明するが、  
5 本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、製造例、参考製造例における<sup>1</sup>H-NMRのデータは、重クロロホルム溶媒中でテトラメチルシランを内部標準として測定したものである。製造例中本発明化合物番号は、前記（表1）に示した番号を表す。

#### 製造例1

- 10 N, N-ジメチルホルムアミド3mlに3-メチルスルフィニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールと3-メチルスルホニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールとの混合物(<sup>1</sup>H-NMRの積分比 スルホニル体:スルフィニル体=4:1) 160mg及びプロパルギルアルコール60mgを加え、氷冷下で、水素化ナトリウム(60%油性) 43mgを加えた。氷冷下20分撹拌後、  
15 さらに室温で18時間放置した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-フェニル-3-プロパルギルオキシ-1, 2, 4-チアジアゾール(本発明化合物(1))を100mg得た。

融点: 66.9℃

- 20 <sup>1</sup>H-NMR: 2.55(t, 1H), 5.10(d, 2H), 7.48-7.54(m, 3H), 7.91-7.94(m, 2H)

#### 製造例2

- N, N-ジメチルホルムアミド3mlに3-メチルスルフィニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールと3-メチルスルホニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールとの混合物(<sup>1</sup>H-NMRの積分比 スルホニル体:スルフィニル体=4:1) 300mg及び2-ブチン-1-オール141mgを加え、  
25 氷冷下で水素化ナトリウム(60%油性) 80mgを加えた。氷冷下10分撹拌後、さらに室温で18時間放置した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-フェニル-3-(2-ブチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール(本発明化合物(2))を200mg得た。  
30

融点: 70.3℃

$^1\text{H-NMR}$  : 1.88 (t, 3H), 5.05 (q, 2H), 7.45-7.53 (m, 3H), 7.91-7.93 (m, 2H)

### 製造例 3

クロロホルム 14 ml に 3-メチルチオ-5-(2,3-ジフルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾールを溶解し、m-クロロ過安息香酸 (65% <) 279 mg を加えた。氷冷下で 7 時間攪拌し、さらに室温で一夜放置した。その後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注加し、分液した。有機層を濃縮し、さらに残渣にトルエン加えて濃縮した。得られた残渣に N,N-ジメチルホルムアミド 2 ml および 2-ブチン-1-オール 59 mg を加え、ここに氷冷下で水素化ナトリウム (60% 油性) 59 mg を加えた。同温で 30 分間攪拌し、さらに室温で 3 時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、5-(2,3-ジフルオロフェニル)-3-(2-ブチニルオキシ)-1,2,4-チアジアゾール (本発明化合物 (16)) 95 mg を得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  : 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.24-7.36 (m, 2H), 8.04-8.09 (m, 1H)

### 製造例 4

N,N-ジメチルホルムアミド 2 ml に 3-メチルスルフィニル-5-(2-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾールと 3-メチルスルホニル-5-(2-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾールとの混合物 295 mg ( $^1\text{H-NMR}$  の積分比 スルホニル体 : スルフィニル体 = 4 : 1) 及び 2-ブチン-1-オール 85 mg を加え、氷冷下で水素化ナトリウム (60% 油性) 55 mg を加え、10 分間攪拌し、さらに室温で 3 時間攪拌した。反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、5-(2-フルオロフェニル)-3-(2-ブチニルオキシ)-1,2,4-チアジアゾール (本発明化合物 (5)) 227 mg を得た。

25  $^1\text{H-NMR}$  : 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.20-7.33 (m, 2H), 7.48-7.56 (m, 1H), 8.29-8.35 (m, 1H)

### 製造例 5

30 N,N-ジメチルホルムアミド 3 ml に 3-メチルスルホニル-5-(3-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾール 350 mg 及び 2-ブチン-1

ーオール 105 mg を溶解し、氷冷下で水素化ナトリウム (60%油性) 65 mg を加え、10 分間攪拌し、さらに室温で4 時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、*t*-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(3-フルオロフェニル)-3-(2-ブチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール (本発明化合物 (6)) 289 mg を得た。

融点: 68.7°C

<sup>1</sup>H-NMR: 1.88 (t, 3H), 5.06 (q, 2H), 7.12-7.25 (m, 1H), 7.42-7.50 (m, 1H), 7.64-7.70 (m, 1H)

#### 10 製造例 6

N, N-ジメチルホルムアミド 2.5 ml に 3-メチルスルホニル-5-(3-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 350 mg 及び 2-ブチン-1-オール 98 mg を溶解し、氷冷下で水素化ナトリウム (60%油性) 56 mg を加えて 30 分間攪拌し、さらに室温で1 時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、*t*-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(3-クロロフェニル)-3-(2-ブチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール (本発明化合物 (9)) 290 mg を得た。

<sup>1</sup>H-NMR: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

#### 製造例 7

N, N-ジメチルホルムアミド 2.5 ml に 3-メチルスルホニル-5-(3-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 350 mg 及び 2-ペンチン-1-オール 117 mg を溶解し、氷冷下で水素化ナトリウム (60%油性) 56 mg を加えて 30 分間攪拌し、さらに室温で1 時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、*t*-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(3-クロロフェニル)-3-(2-ペンチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール (本発明化合物 (78)) 290 mg を得た。

<sup>1</sup>H-NMR: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

## 製造例 8

N, N-ジメチルホルムアミド 3 ml に 3-メチルスルホニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールと 3-メチルスルフィニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールの混合物 400 mg 及び  
5 2-ブチン-1-オール 114 mg を溶解し、氷冷下で水素化ナトリウム(60%油性) 65 mg を加えて1時間攪拌し、さらに室温で1時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(2-クロロフェニル)-3-(2-ブチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール  
10 ル(本発明化合物(8)) 210 mg を得た。

<sup>1</sup>H-NMR : 8.51(d, 1H), 7.53(d, 1H), 7.46(m, 2H), 5.06(q, 2H), 1.88(t, 3H)

## 製造例 9

N, N-ジメチルホルムアミド 3 ml に 3-メチルスルホニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールと 3-メチルスルフィニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールの混合物 400 mg 及び  
15 2-ペンチン-1-オール 136 mg を溶解し、氷冷下で水素化ナトリウム(60%油性) 65 mg を加えて1時間攪拌し、さらに室温で1時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(2-クロロフェニル)-3-(2-ペンチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール  
20 ル(本発明化合物(77)) 220 mg を得た。

<sup>1</sup>H-NMR : 8.52(d, 1H), 7.53(d, 1H), 7.45(m, 2H), 5.08(q, 2H), 2.25(m, 2H), 1.15(t, 3H)

25 次に本発明化合物の製造中間体の製造法を参考製造例として記す。

## 参考製造例 1

クロロホルム 30 ml に 3-メチルチオ-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾール 455 mg を溶解し、3-クロロ過安息香酸(65%<) 377 mg を加え、氷冷下で7時間攪拌した。その後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液に加え、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して、3-メチルスルフィニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールと 3-メチルスルホ

30

ニル-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾールとの混合物 520 mg を得た。  
この生成物はこれ以上精製することなく次の工程に用いた。

$^1\text{H-NMR}$  : 3.13 (スルフィニルメチル s, 3H), 3.44 (スルホニルメチル s, 3H), 7.55 (m, 3H),  
8.00 (m, 2H)

5           スルホニル体:スルフィニル体=1:4

#### 参考製造例 2

クロロホルム 10 ml に 3-メチルチオ-5-(2-フルオロフェニル)-1,  
2, 4-チアジアゾール 330 mg を溶解し、氷冷下で 3-クロロ過安息香酸 (6  
5% <) 722 mg を加え、室温で 18 時間放置した。その後、反応液を炭酸水  
10 素ナトリウム水溶液に注加し、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、  
濃縮して、3-メチルスルフィニル-5-(2-フルオロフェニル)-1, 2,  
4-チアジアゾールと 3-メチルスルホニル-5-(2-フルオロフェニル)-  
1, 2, 4-チアジアゾールとの混合物 295 mg を得た。この生成物はこれ以  
上精製することなく次の工程に用いた。

15            $^1\text{H-NMR}$  : 3.13 (スルフィニルメチル s, 3H), 3.45 (スルホニルメチル s, 3H), 7.29-7.41 (m, 2H),  
7.59-7.65 (m, 1H), 8.41-8.46 (m, 1H)

          スルホニル体:スルフィニル体=4:1)

#### 参考製造例 3

クロロホルム 8 ml に 3-メチルチオ-5-(3-フルオロフェニル)-1,  
20 2, 4-チアジアゾール 360 mg を溶解し、氷冷下で 3-クロロ過安息香酸 (6  
5% <) 982 mg を加え、室温で 7 時間攪拌した。反応液を亜硫酸ナトリウム  
水溶液に注加し、分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水  
硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-(3-フ  
ルオロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 520 mg を得た。

25            $^1\text{H-NMR}$  : 3.45 (s, 3H), 7.27-7.47 (m, 1H), 7.49-7.58 (m, 1H), 7.73-7.81 (m, 1H)

#### 参考製造例 4

トルエン 30 ml に 5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール  
500 mg、トリメチルフェニルスズ 794 mg 及びテトラキストリフェニル  
ホスフィンパラジウム 346 mg を加え、窒素雰囲気下で 8 時間加熱還流した。  
30 その後、反応液を室温まで冷却し、反応液に 20% フッ化カリウム水溶液を加え  
攪拌した。この混合物をセライトを通して濾過し、濾液を濃縮した。得られた残

渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾール455mgを得た。

融点：57.1℃

#### 参考製造例5

- 5 1, 2-ジメトキシエタン4mlに5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール300mg、2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸427mg、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム104mg及び2M炭酸ナトリウム水溶液4mlを加え、窒素雰囲気下、60℃で9時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール170mgを得た。

$^1\text{H-NMR}$ : 2.73(s, 3H), 7.26-7.38(m, 2H), 8.05-8.11(m, 1H)

#### 参考製造例6

- 15 1, 2-ジメトキシエタン4mlに5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール284mg、2-フルオロフェニルボロン酸262mg、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム98mg及び2M炭酸ナトリウム水溶液4mlを加え、窒素雰囲気下、80℃で12時間攪拌した。その後、反応液を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-(2-フルオロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール330mgを得た。

$^1\text{H-NMR}$ : 2.74(s, 3H), 7.21-7.34(m, 2H), 7.49-7.56(m, 1H), 8.30-8.36(m, 1H)

#### 参考製造例7

- 25 1, 2-ジメトキシエタン5mlに5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール400mg、3-フルオロフェニルボロン酸335mg、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム139mg及び2M炭酸ナトリウム水溶液4mlを加え、窒素雰囲気下、2時間加熱還流した。その後、反応液を水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-(3-フルオロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール360mgを得た。

#### 参考製造例8

1, 2-ジメトキシエタン 2.5 ml に 5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 2.0 g、3-クロロフェニルボロン酸 2.25 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 694 mg 及び 2 M 炭酸ナトリウム水溶液約 2.5 ml を加え、窒素雰囲気下、3 時間加熱還流した。その後、反応液を水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 1.48 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ : 7.95 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 2.73 (s, 3H)

#### 10 参考製造例 9

クロロホルム 1.2 ml に 3-メチルチオ-5-(3-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 1.5 g を溶解し、氷冷下で 3-クロロ過安息香酸 (65% <) 5.85 g を徐々に加え、氷冷下で 30 分、さらに室温で 2 時間攪拌した。反応液を亜硫酸ナトリウム水溶液に注加し、分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-(3-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 1.44 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ : 8.04 (s, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.7.49 (t, 1H), 3.32 (s, 3H)

#### 参考製造例 10

1, 2-ジメトキシエタン 2.5 ml に 5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 2.0 g、2-クロロフェニルボロン酸 2.25 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 694 mg 及び 2 M 炭酸ナトリウム水溶液約 2.5 ml を加え、窒素雰囲気下、3 時間加熱還流した。その後、反応液を水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-メチルチオ-5-(3-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 1.67 g を得た。

#### 参考製造例 11

クロロホルム 3.0 ml に 3-メチルチオ-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾール 1.5 g を溶解し、氷冷下で 3-クロロ過安息香酸 (70% <) 3.05 g を徐々に加え、氷冷下で 30 分、さらに室温で 2 時間攪拌し



た。反応液を亜硫酸ナトリウム水溶液に注加し、分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールと3-メチルスルフィニル-5-(2-クロロフェニル)-1, 2, 4-チアジアゾールの混合物1.61gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ : 8.64-8.58(m), 7.60-7.48(m), 3.45(s), 3.13(s)

スルホニル体: スルフィニル体=約2.7:1

次に、製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。本発明化合物は(表1)に示した化合物番号で表す。

#### 製剤例1 乳剤

本発明化合物(1)~(140)9部を、キシレン37.5部およびジメチルホルムアミド37.5部に溶解し、これにポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル10部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部を加え、よく攪拌混合して乳剤を得る。

#### 製剤例2 水和剤

本発明化合物(1)~(140)9部を、ラウリル硫酸ナトリウム4部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、合成含水酸化珪素微粉末20部および珪素土65部を混合した中に加え、よく攪拌混合して水和剤を得る。

#### 20 製剤例3 粒剤

本発明化合物(1)~(140)3部、合成含水酸化珪素微粉末5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ベントナイト30部およびクレー57部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適量の水を加え、さらに攪拌し、増粒機で製粒し、通風乾燥して粒剤を得る。

#### 25 製剤例4 粉剤

本発明化合物(1)~(140)4.5部、合成含水酸化珪素微粉末1部、凝集剤としてドリレスB(三共社製)1部、クレー7部を乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー86.5部を加えて、充分攪拌混合し、粉剤を得る。

#### 30 製剤例5

本発明化合物(1)~(140)10部、ポリオキシエチレンアルキルエーテ

ルサルフェートアンモニウム塩 50 部を含むホワイトカーボン 35 部及び水 55 部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、製剤を得る。

次に本発明化合物が有害節足動物防除剤の有効成分として有効であることを試験例により示す。

#### 試験例 1

本発明化合物 (1)、(2)、(5)、(6) 及び (16) を製剤例 5 に従って調製した製剤を、本発明化合物の濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用散布液を調製した。

10 一方、ポリエチレンカップに土を詰めてキュウリを植え、第 1 本葉が展開するまで生育させた。そのキュウリにワタアブラムシ約 20 頭を寄生させた。1 日後、そのキュウリに上記の試験用散布液を 20 ml / カップの割合で散布した。散布 6 日後にワタアブラムシの数を調査し、次の式により防除価を求めた。

$$\text{防除価 (\%)} = \{1 - (C_b \times T_{ai}) / (C_{ai} \times T_b)\} \times 100$$

15 なお、上記式において、 $C_b$  は無処理区の処理前の虫数を、 $C_{ai}$  は無処理区の観察時の虫数を、 $T_b$  は処理区の処理前の虫数を、 $T_{ai}$  は処理区の観察時の虫数をそれぞれ表す。

その結果、本発明化合物 (1)、(2)、(5)、(6) 及び (16) のいずれも各々 90 % 以上の防除価を示した。

#### 20 試験例 2

本発明化合物 (1) 及び比較化合物 (A) を製剤例 5 に従って調製した製剤を、本発明化合物の濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用散布液を調製した。

25 一方、ポリエチレンカップに土を詰めてキュウリを植え、第 1 本葉が展開するまで生育させた。そのキュウリに上記の試験用散布液を 20 ml / カップの割合で散布し、葉面の散布液を乾燥させた。第一本葉を切り取り、ポリエチレンカップ (直径 110 mm) 内の水を含ませたろ紙 (直径 70 mm) の上に置き、そこにミカンキイロアザミウマの幼虫を 30 頭放してポリエチレンカップの蓋をした。7 日後に、ミカンキイロアザミウマによるキュウリの葉の被害程度の調査を行った。

30 その結果、本発明化合物 (1) を処理した葉におけるミカンキイロアザミウマによる被害面積率は 5 % 以内であった。比較化合物 (A) を処理した葉における

被害面積率は20%以上であった。

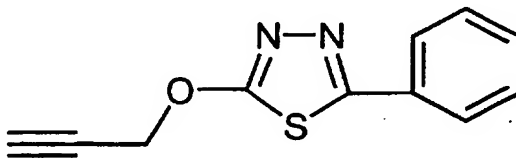
### 試験例3

- 5 本発明化合物(1)、(2)、(5)、(6)、(8)、(9)、(16)、(77)、(78)及び比較化合物(A)を製剤例5に従って調製した製剤を、本発明化合物の濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用散布液を調製した。

一方、ポリエチレンカップに土を詰めてキャベツを植え、第一本葉が展開するまで生育させた後、第一本葉以外の葉を切除した。このキャベツにシルバーリーフコナジラミ成虫約200匹を約24時間放し、キャベツ第一本葉に卵を産み付けさせた。

- 10 このようにして得られたシルバーリーフコナジラミの卵が約80~100個産み付けられたキャベツを8日間温室内に放置した後、上記試験用散布液を20ml/カップの割合で散布した。散布7日後に生存虫数を調査し、殺虫率を求めた。その結果、本発明化合物(1)、(2)、(5)、(6)、(8)、(9)、(16)、(77)及び(78)は90%以上の殺虫率を示した。比較化合物(A)は30%以下の殺虫率を示した。
- 15

試験例2および試験例3にて用いた比較化合物(A)は、DE3030661(47頁の表の化合物9)に記載の下記式にて示される化合物である。



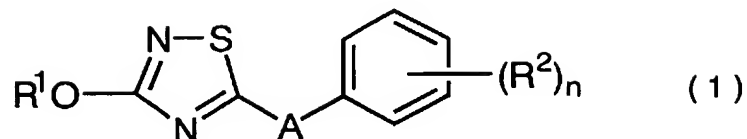
20

### 産業上の利用可能性

本発明化合物を用いることにより、有害節足動物を防除することができる。

## 請求の範囲

## 1. 式(1)



〔式中、 $\text{R}^1$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C7アルキニル基を表し、 $\text{R}^2$  はハロゲン原子、C1-C4アルキル基、C1-C4ハロアルキル基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4ハロアルコキシ基、C1-C4アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基を表し、 $n$ は0~5の整数を表す。ただし、 $n$ が2以上の整数を表す場合、各々の $\text{R}^2$  は同一でも相異なってもよい。

Aは酸素原子、硫黄原子、単結合、 $\text{CR}^3\text{R}^4$  基又は $\text{NR}^5$  基を表す。 $\text{R}^3$  及び $\text{R}^4$  はそれぞれ独立して水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、 $\text{R}^5$  は水素原子、C1-C7アルキル基、C1-C3ハロアルキル基、C2-C4(アルコキシアルキル)基、C2-C4(ハロアルコキシアルキル)基、C3-C6アルケニル基、C3-C6ハロアルケニル基、C3-C7アルキニル基、C3-C7ハロアルキニル基又はシアノメチル基を表す。]

で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

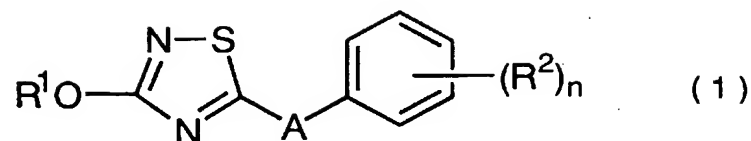
2. 式(1)において、Aが単結合である請求項1に記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

3. 式(1)において、 $\text{R}^1$  が2-プロピニル基、2-ブチニル基または2-ペンチニル基である請求項1または2に記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

4. 式(1)において、 $\text{R}^1$  が2-ブチニル基または2-ペンチニル基である請求項1または2に記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

5. 請求項1に記載の有効量の1, 2, 4-チアジアゾール化合物を含有する有害節足動物防除組成物。

## 6. 式 (1)



- [式中、 $\text{R}^1$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 7アルキニル基を表し、 $\text{R}^2$  はハロゲン原子、C 1 - C 4アルキル基、C 1 - C 4ハロアルキル基、C 1 - C 4アルコキシ基、C 1 - C 4ハロアルコキシ基、C 1 - C 4アルキルチオ基、シアノ基又はニトロ基を表し、 $n$ は0 ~ 5の整数を表す。ただし、 $n$ が2以上の整数を表す場合、各々の $\text{R}^2$  は同一でも相異なってもよい。
- Aは酸素原子、硫黄原子、単結合、 $\text{CR}^3\text{R}^4$  基又は $\text{NR}^5$  基を表す。 $\text{R}^3$  及び $\text{R}^4$  はそれぞれ独立して水素原子又はC 1 - C 4アルキル基を表し、 $\text{R}^5$  は水素原子、C 1 - C 7アルキル基、C 1 - C 3ハロアルキル基、C 2 - C 4 (アルコキシアルキル) 基、C 2 - C 4 (ハロアルコキシアルキル) 基、C 3 - C 6アルケニル基、C 3 - C 6ハロアルケニル基、C 3 - C 7アルキニル基、C 3 - C 7ハロアルキニル基又はシアノメチル基を表す。]
- で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物を有害節足動物又は有害節足動物の生息場所に施用する有害節足動物の防除方法。

7. 有害節足動物が半翅目害虫、鱗翅目害虫、鞘翅目害虫またはアザミウマ目害虫である請求項6に記載の防除方法。

8. 有害節足動物が半翅目害虫またはアザミウマ目害虫である請求項6に記載の防除方法。

9. 請求項1に記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物の有害節足動物防除組成物の有効成分としての使用。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11644

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07D285/08, A01N43/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07D285/08, A01N43/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN), WPI/L (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-338557 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), All pages (Family: none)	1-9
A	JP 2001-39954 A (Tomono Agrica Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), (Family: none)	1-9
A	JP 6-100550 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 April, 1994 (12.04.94), (Family: none)	1-9
A	EP 534219 A1 (BAYER AG), 31 March, 1993 (31.03.93), & JP 5-194449 A & DE 4131138 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 2003 (14.01.03)

Date of mailing of the international search report  
04 February, 2003 (04.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/11644

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5438066 A (ZENECA LTD.), 01 August, 1995 (01.08.95), & WO 94/10159 A1 & JP 8-502957 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07D285/08, A01N43/82

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07D285/08, A01N43/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS(STN), CAOLD(STN), REGISTRY(STN), WPI/L(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-338557 A (住友化学工業株式会社) 2002. 11. 27 全頁を参照。 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-39954 A (株式会社トモノアグリカ) 2001. 02. 13 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-100550 A (日産化学工業株式会社) 1994. 04. 12 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 03

国際調査報告の発送日

04.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神原 貴子



4 P

3040

電話番号 03-3581-1101 内線 3450



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 534219 A1 (BAYER AG) 1993. 03. 31 &JP 5-194449 A &DE 4131138 A	1-9
A	US 5438066 A (ZENECA LIMITED) 1995. 08. 01 &WO 94/10159 A1 &JP 8-502957 A	1-9